

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :  
2004-235508

(43) Date of publication of application :  
19.08.2004

(51) Int.Cl.  
H01F 1/06

B22D 11/00

B22D 11/06

B22F 1/00

B22F 3/00

B22F 9/04

B22F 9/08

C22C 38/00

H01F 1/053

H01F 1/08

(21) Application number :  
2003-023475

(71) Applicant :  
NEC TOKIN CORP

(22) Date of filing :  
31.01.2003

(72) Inventor :  
YAMAMOTO HIROSHI  
HASEBE AKIO

(54) EXCHANGE-SPRING MAGNET POWDER AND BONDED MAGNET USING THE SAME  
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a holding force of an R-Fe-B system exchange-spring magnet powder (R denotes a rare earth element) obtained with a high residual magnetic flux density 1.0T or more, and to obtain a bonded magnet excellent in characteristics by using the powder.

SOLUTION: An exchange-spring magnet powder and a bonded magnet excellent in reliability, having high intrinsic coercive force (Hcj) of a magnet, a good temperature characteristic, can be obtained by heating a quenched thin belt or a quenched powder obtained by spraying to a cooling roll a raw material molten alloy added Co, Ti, and Si by using only Pr as a rare earth element.

\* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is alpha of a  $Pr_2(Fe, Co)$  14 B phase of a hard phase, and a soft phase at least. - () [ Fe and ] Co) It is the replacement spring magnet powder obtained from a raw material alloy containing a phase and a  $3(Fe, Co)$  B phase, A general formula is  $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$  (among a formula).  $x=9-11$ ,  $y=0.5-2.0$ ,  $z=7.5-11.5$ ,  $u=0$  to  $0.2$ , and  $w=0.5-1.5$  -- it is -- replacement spring magnet powder characterized by what is expressed.

[Claim 2]

The replacement spring magnet powder according to claim 1 obtaining by quenching a melting alloy.

[Claim 3]

The replacement spring magnet powder according to claim 1 or 2 obtaining by grinding a quenching thin band manufactured using a cooling roller.

[Claim 4]

The replacement spring magnet powder according to any one of claims 1 to 3, wherein peripheral velocity of said cooling roller is 5.0 - 15.0 m/s.

[Claim 5]

The replacement spring magnet powder according to any one of claims 1 to 4, wherein heat treatment is performed.

[Claim 6]

The replacement spring magnet powder according to any one of claims 1 to 5, wherein an average crystal grain diameter is 15-20 nm and crystal grain diameter distribution is 10-30 nm.

[Claim 7]

A bond magnet which combines the magnet powder according to any one of claims 1 to 6 with bonding resin, and is characterized by things.

[Claim 8]

The bond magnet according to claim 7, wherein peculiar coercive force (HCJ) showing magnetic properties in a room temperature is 700 - 1600 kA/m.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the bond magnet which used replacement spring magnet powder and it.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The replacement spring magnet which has a permanent magnet phase and a soft magnetic phase simultaneously attracts attention as a new magnet material in recent years. This replacement spring magnet mainly makes a permanent magnet phase (hard phase) a rare earth-iron-boron system, and development is furthered about the presentation system to which magnetic flux density made the soft magnetic phase (soft phase) high alpha-Fe.

[0003]

Although the replacement spring magnet can have a very high maximum energy product, in order to reveal outstanding magnetic characteristics, in the Nd-Fe-B system alloy, the high residual magnetic flux density beyond 1.0T is obtained by adding an

additive, but sufficient coercive force is not acquired.

[0004]

Here, coercive force and square shape nature can be raised, without raising the saturation magnetization of the hard magnetic phase which constitutes a nano composite organization, and producing most falls of a residual magnetic flux density as a magnet, if a part of Nd is made to replace by Pr.

[0005]

By the way, as what is used as a highly efficient rare earth bonded magnet now, the isotropic bonded magnet which used the MQP-B powder made from MQI occupies most as rare earth magnet powder. The following problems are among the conventional isotropic bonded magnets represented by this MQP-B powder.

[0006]

The conventional isotropic bonded magnet of magnetic flux density was insufficient. That is, since the magnetic performance (magnetization) of the magnet powder used is low, the content (content) of the magnet powder in a bond magnet must be raised, but since the moldability of a bond magnet will worsen if content of magnet powder is made high, there is a limit. Even if it increases content of magnet powder by the device of a process condition, etc., a limit is among the magnetic flux densities obtained too.

[0007]

The magnet with a high residual magnetic flux density is reported by the nano composite magnet, and coercive force is too small conversely in that case, and thermal stability is also inferior. Temperature characteristics were low, and especially about an irreversible demagnetizing factor, when magnetic peculiar coercive force (HCJ) became low, there was a problem which falls extremely. In the Nd-(Pr)-Fe-B system magnet, although indicated by the following patent documents, coercive force required in order to present practical use is not acquired.

[0008]

[Patent documents 1]

JP,08-335506,A

[Patent documents 2]

JP,10-261515,A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Then, as a rare earth element, by using Pr, magnetic peculiar coercive force (HCJ) of this invention is high, and it aims to let temperature characteristics provide the bond magnet using good replacement spring magnet powder and it excellent in reliability.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (8).

[0011]

(1) It is alpha of a  $Pr_2(Fe, Co)$  14 B phase of a hard phase, and a soft phase at least. - () [ Fe and ] Co) It is a raw material alloy for replacement spring magnets containing a phase and a  $3(Fe, Co)$  B phase, A general formula is  $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$  (the inside of a formula, x= 9-11, y= 0.5-2.0, z= 7.5-11.5, u= 0 to 0.2, w= 0.5-1.5).

[0012]

(2) Magnet powder given in the above (1) obtained when magnet powder quenches a melting alloy.

[0013]

(3) Magnet powder the above (1) produced by magnet powder grinding a quenching thin band manufactured using a cooling roller, or given in (2).

[0014]

(4) Magnet powder the above (1) from which peripheral velocity by said cooling roller is obtained by 5.0 - 15.0 m/s thru/or given in (3).

[0015]

(5) Magnet powder the above (1) to which heat treatment is performed by the manufacturing process to magnet powder thru/or given in (4).

[0016]

(6) Magnet powder the above (1) whose mean particle diameter of particle size distribution is 10-30 nm in 15-20 nm thru/or given in (5).

[0017]

(7) A bond magnet which combines magnet powder of a statement with the above (1) thru/or (6) with bonding resin, and is characterized by things.

[0018]

(8) It is alpha of a  $Pr_2(Fe, Co)$  14 B phase of a hard phase, and a soft phase at least. - () [ Fe and ] Co) It is a raw material alloy for replacement spring magnets containing a phase and a  $3(Fe, Co)$  B phase, A general formula is  $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$  (among a formula).  $x=9-11$ ,  $y=0.5-2.0$ ,  $z=7.5-11.5$ ,  $u=0$  to  $0.2$ , and  $w=0.5-1.5$  -- it is -- a bond magnet given in the above (7) characterized by what is expressed.

[0019]

(9) The above (7), wherein it is a bond magnet which combines magnet powder with bonding resin and peculiar coercive force (HcJ) showing magnetic properties in a room temperature is  $700 - 1600$  kA/m, or a bond magnet given in (8).

[0020]

[Embodiment of the Invention]

(Alloy composition of magnet powder)

The magnet powder of this invention is  $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$  (among a formula).  $x=9-11$ ,  $y=0.5-2.0$ ,  $z=7.5-11.5$ ,  $u=0$  to  $0.2$ , and  $w=0.5-1.5$  -- it is -- it consists of alloy composition expressed.

[0021]

Here, as for the rare earth element R, although other rare earth elements may be contained as an inevitable impurity, it is preferred that it is a rare earth element which is mainly concerned with Pr. This is because it is effective in order to raise the saturation magnetization of the hard magnetic phase which constitutes a nano composite organization and to realize coercive force good as a magnet.

[0022]

Although Curie temperature becomes high and temperature characteristics improve by adding Co (replace a part of Fe), when the substitution ratio of Co to Fe exceeds 0.30, the tendency to fall with coercive force and magnetic flux density is shown. Since not only the improvement in temperature characteristics but magnetic flux density improves in 0-0.2, the substitution ratio of Co to Fe is preferred.

[0023]

Ti is an element effective in organization minuteness making, by adding, grain growth is controlled and the effect of minuteness making is acquired. The content is made into 0.5 - 2.0at%. Organization minuteness making cannot be attained as Ti is less than [ 0.5at% ], but on the other hand, if Ti exceeds 2.0at%, magnetic flux density will fall.

[0024]

B is an element important for acquiring high magnetic properties, and the content is made into 7.5 - 11.5at%. Square shape nature [ in / that B is less than / 7.5at% / a J-H demagnetization curve ] worsens. On the other hand, if B exceeds 11.5at%, a nonmagnetic phase will increase and magnetic flux density will decrease.

[0025]

While Si is an element effective in order to improve fluidity in the case of quenching thin band manufacture, it is an element advantageous also to the corrosion-resistant improvement in magnet powder and a bond magnet, and the effect shows up notably in 0.5 - 1.5at% of the range.

[0026]

[Example]

Hereafter, an example explains this invention.

[0027]

(Example 1)

Alloy composition obtained the magnet powder (two or more sorts of magnet powder to which the Pr content x was changed variously) of  $Pr_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{87.5-x}Ti_{1.5}B_{10.5}Si_{0.5}$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation.

[0028]

Then,  $650 ** \times 0\text{min}$  was heat-treated in argon gas atmosphere. Here, after said quenching thin band shall be  $650 **$ , having written it as  $x0\text{min}$  suspends heating promptly, and it means having made into 0 minute substantially time held at  $650 **$ .

The following notations are also the same. The magnetic measurement of the thin band sample used for and measured the vibrating sample magnetometer (VSM), after performing pulse magnetization.

[0029]

$J_r$  and  $(BH)_{max}$  tend to decrease with the increase in  $x$  in \*\* and the tendency which increases HCJ on the other hand so that the magnetic properties of Table 1 may show. HCB takes the maximum at the time of  $x = 10.0$ , and the amount  $x$  of Pr understands that 10.0at% is the optimal for it.

[0030]

[Table 1]

[0031]

(Example 2)

Alloy composition obtained the magnet powder (two or more sorts of magnet powder to which the B content  $z$  was changed variously) of  $Pr_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{88} - zTi_{1.5}B_zSi_{0.5}$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation. Then, 650 \*\*x0min was heat-treated in argon gas atmosphere. Magnetic measurement was performed like Example 1.

[0032]

\*\* and a change on the other hand, HCJ takes the maximum at the time of  $z = 10.5$ , and according [ HCB ] to  $x$  have [  $J_r$  ] a small tendency which decreases with the increase in  $z$  so that the magnetic properties of Table 2 may show.  $(BH)_{max}$  takes the maximum at the time of  $z = 8.5$ , and is in the tendency to decrease, after that. From the above result, the amount  $x$  of B is understood that 10.5at% is the optimal.

[0033]

[Table 2]

[0034]

(Example 3)

Alloy composition obtained the magnet powder (two or more sorts of magnet powder to which various Ti content  $y$  was changed) of  $Pr_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{79} - YT_{iy}B_{10.5}Si_{0.5}$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation. 650 \*\*x0min was heat-treated in argon gas atmosphere after that. Magnetic measurement was performed like Example 1.

[0035]

All of  $J_r$ , HCJ, HCB, and  $(BH)_{max}$  increase with the increase in  $y$ , they take the maximum at the time of  $y = 1.5$ , and are in the tendency to decrease, after that so that the magnetic properties of Table 3 may show. From the above result, Ti quantity  $y$  is understood that 1.5at% is the optimal.

[0036]

[Table 3]

[0037]

(Example 4)

Alloy composition obtained the magnet powder (two or more sorts of magnet powder to which various Si-content  $w$  was changed) of  $Pr_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{78} - WT_{i1.5}B_{10.5}Si_w$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation.

[0038]

As shown in Table 4, in an Si additive-free case, fluidity is bad, and it cannot produce a quenching thin band. By Si addition, to  $w=2.0$ , when fluidity was good and was especially  $w=0.5$ , it became the best fluidity and the good quenching thin band was able to be produced.

[0039]

[Table 4]

[0040]

(Example 5)

Alloy composition obtained the magnet powder of  $Pr_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})\ 77.5Ti1.5B10.5Si0.5$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, using the quenching thin band manufacturing installation, the hardener ingot was obtained, the roll circumferential speed was changed from 7.5 to 12.5 (m/s), and the quenching thin band was obtained. Then,  $650\ **x0min$  was heat-treated in argon gas atmosphere. Magnetic measurement was performed like Example 1.

[0041]

$J_r$  tends to increase with the increase in peripheral velocity, and on the other hand,  $HCJ$  takes the maximum at the time of 10.0 m/s, and is in the tendency to decrease, after that so that the magnetic properties of Table 5 may show.  $HCB$  and  $(BH)_{max}$  are in the tendency to decrease with the increase in peripheral velocity. From the above result, peripheral velocity is understood that 10.0 m/s is the optimal, and it is characterized by acquiring the magnetic properties as which comparatively low peripheral velocity may be sufficient.

[0042]

[Table 5]

[0043]

(Example 6)

Alloy composition obtained the magnet powder of  $Pr_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})\ 77.5Ti1.5B10.5Si0.5$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation. Then,  $625\ **$  to  $700\ **x0min$  (two or more sorts of magnet powder to which heat treatment temperature was changed) was heat-treated in argon gas atmosphere. Magnetic measurement was performed like Example 1.

[0044]

$J_r$  tends to increase with the increase in heat treatment temperature, and on the other hand,  $HCB$  and  $HCJ$  take the maximum at the time of  $650\ **$ , and are in the tendency to decrease, after that so that the magnetic properties of Table 6 may show.  $(BH)_{max}$  takes the maximum at the time of  $675\ **$ , and is in the tendency to decrease, after that. From the above result, heat treatment temperature is understood that  $650\ **$  is the optimal.

[0045]

[Table 6]

[0046]

About each obtained magnet powder, in order to analyze the phase composition, the x diffraction was performed by 20 degrees - 60 degrees of angles of diffraction using Cu-Kalpha. In each diffraction pattern of drawing 1 to quenching thin band going up. The diffraction peak of alpha-(Fe, Co) phase which is a soft magnetic phase could be checked, and the diffraction peak of the  $Pr_2(Fe-Co)_{14}B$  phase which is a hard magnetic phase, and alpha-(Fe, Co) phase which is soft magnetic phases has been checked by heat-treating. Comparatively with much content of B, it is the feature that the deposit of a phase (Fe, B) is not seen, and it is thought that it exists in the grain boundary.

[0047]

About magnet powder with that optimal of 650 \*\*x0min with optimal heat treatment temperature, from the audit observation by a transmission electron microscope (TEM), as shown in drawing 2, it was checked that the average crystal grain diameter forms the nano composite organization whose crystal grain diameter distribution is 10-30 nm at 15-20 nm.

[0048]

(Example 7)

Alloy composition obtained the magnet powder of  $Pr_{10}Fe_{69.5}Co_8Ti_{1.5}B_{10.5}Si_{0.5}$  by a method which is described below. Weighing of each raw material of Pr, Fe, Co, Ti, B, and Si was carried out, by vacuum melting, the hardener ingot was obtained and the quenching thin band was obtained with the roll circumferential speed 10.0 (m/s) using the quenching thin band manufacturing installation. Then, 650 \*\*x0min (two or more sorts of magnet powder to which heat treatment temperature was changed) was heat-treated in argon gas atmosphere.

[0049]

Next, the thin band sample was ground to 150 micrometers or less in argon atmosphere, mixed stirring of the epoxy resin (2.5wt%) was carried out, compression molding (inside of a non-magnetic field) was carried out by the pressure of 980MPa, and the Plastic solid was acquired.

[0050]

The epoxy resin was stiffened with heating of 150 \*\*x1hr after mold release (cure processing), and the isotropic bonded magnet was obtained. The density of the bond magnet was about  $6.29\text{ g/cm}^3$ . The magnetic properties of the bond magnet were measured after pulse magnetization using the account flux meter of self-[ high sensitivity ].

[0051]

The obtained demagnetization curve of a J-H figure is shown in drawing 3. Magnetic properties are residual magnetic flux density  $J_r:0.69\text{ T}$ , peculiar coercive force  $HC_J951.3\text{ kA/m}$ , and maximum magnetic energy product (BH) max: $80.2\text{ kJ/m}^3$ .

[0052]

[Effect of the Invention]

As mentioned above, as explained in detail, according to this invention, offer of the bond magnet using replacement spring magnet powder and it excellent in reliability with temperature characteristics high magnetic peculiar coercive force (HCJ) and sufficient is possible.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing the X diffraction pattern of the magnet powder of this invention.

[Drawing 2]The figure showing the observation images and the electron diffraction pattern by a transmission electron microscope (TEM) of magnet powder of this invention.

[Drawing 3]The figure showing the magnetic properties of the bond magnet of this invention.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing the X diffraction pattern of the magnet powder of this invention.

[Drawing 2]The figure showing the observation images and the electron diffraction

pattern by a transmission electron microscope (TEM) of magnet powder of this invention.

[Drawing 3] The figure showing the magnetic properties of the bond magnet of this invention.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

#### DRAWINGS

[Drawing 1]

[Drawing 2]

[Drawing 3]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-235508

(P2004-235508A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		F 1				テーマコード(参考)	
H 01 F	1/06	H 01 F	1/06	Z N M A		4 E 004	
B 22 D	11/00	B 22 D	11/00	D		4 K 017	
B 22 D	11/06	B 22 D	11/06	3 6 0 B		4 K 018	
B 22 F	1/00	B 22 F	1/00	D		5 E 040	
B 22 F	3/00	B 22 F	1/00	Y			

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-23475 (P2003-23475)	(71) 出願人	000134257				
(22) 出願日	平成15年1月31日 (2003.1.31)		N E C トーキン株式会社				
特許法第30条第1項適用申請有り 2002年9月1 7日~20日 社団法人日本応用磁気学会主催の「第2 6回日本応用磁気学会 学術講演会」において文書を もって発表							
		(72) 発明者	山元 洋 東京都杉並区本天沼二丁目1番13号				
		(72) 発明者	長谷部 章雄 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシートーキン株式会社内				
		F ターム(参考)					
		4E004	DB02	NA05	NB07	TA03	
		4K017	AA04	BA03	BA06	BA08	BB09
		BB18	CA01	CA07	DA04	EA03	
		ED01	FA08				
		4K018	AA27	BA18	BB04	BB06	BC01
		CA09	CA11	DA21	KA46		
		5E040	AA04	AA19	BB05	CA01	HB11
		HB17	NN01	NN06	NN12	NN17	

(54) 【発明の名称】交換スプリング磁石粉末及びそれを用いたボンド磁石

## (57) 【要約】

【課題】1.0T以上の高い残留磁束密度が得られているR-F e-B系交換スプリング磁石粉末 (Rは希土類元素) の保持力を向上し、この粉末を用いることで特性の優れたボンド磁石をえること。

【解決手段】希土類元素として、P rのみを用い、C o、T i、S iを添加した原料合金溶湯の冷却ロールへの噴射で得られる、急冷薄帯もしくは急冷粉末を、熱処理することにより、磁石の固有保磁力 ( $H_{cJ}$ ) が高く、温度特性が良い、信頼性に優れた交換スプリング磁石粉末とそれを用いたボンド磁石が得られる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくともハード相の $\text{Pr}_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ 相とソフト相の $\alpha-\text{Fe}$ 相と $(\text{Fe, Co})_3\text{B}$ 相を含んでなる原料合金から得られる交換スプリング磁石粉末であって、一般式が $\text{Pr}_x(\text{Fe}_{1-u}\text{Co}_u)_{100-x-y-z-w}\text{Ti}_y\text{B}_z\text{Si}_w$ （式中、 $x=9\sim11$ 、 $y=0.5\sim2.0$ 、 $z=7.5\sim11.5$ 、 $u=0\sim0.2$ 、 $w=0.5\sim1.5$ である）で表されることを特徴とする交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項2】

溶融合金を急冷することにより得られることを特徴とする請求項1に記載の交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項3】

冷却ロールを用いて製造された急冷薄帯を粉碎して得られることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項4】

前記冷却ロールの周速度は、 $5.0\sim15.0\text{ m/s}$ であることを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項5】

熱処理が施されることを特徴とする、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項6】

平均結晶粒径は $15\sim20\text{ nm}$ で、結晶粒径分布は $10\sim30\text{ nm}$ であることを特徴とする、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の交換スプリング磁石粉末。

## 【請求項7】

請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の磁石粉末を、結合樹脂で結合してなることを特徴とするボンド磁石。

## 【請求項8】

室温での磁気特性を表す固有保磁力( $H_{cJ}$ )が $700\sim1600\text{ kA/m}$ であることを特徴とする請求項7に記載のボンド磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、交換スプリング磁石粉末及びそれを用いたボンド磁石に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

永久磁石相と軟磁性相とを同時に有する交換スプリング磁石は、近年、新たな磁石材料として注目を集めている。この交換スプリング磁石は、主に永久磁石相（ハード相）を希土類-鉄-ボロン系とし、軟磁性相（ソフト相）を磁束密度が高い $\alpha-\text{Fe}$ とした組成系に関して開発が進められている。

## 【0003】

交換スプリング磁石は、極めて高い最大エネルギー積を有することが可能であるが、優れた磁石特性を発現するためには、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系合金において、添加物を加えることにより、 $1.0\text{ T}$ 以上の高い残留磁束密度が得られているが、十分な保磁力が得られない。

## 【0004】

ここで、 $\text{Nd}$ の一部を $\text{Pr}$ で置換させると、ナノコンポジット組織を構成するハード磁性相の飽和磁化を高め、また磁石として、残留磁束密度の低下をほとんど生じることなく、保磁力および角型性を向上させることができる。

## 【0005】

ところで、現在、高性能な希土類ボンド磁石として使用されているものとしては、希土類磁石粉末として、MQI社製のMQP-B粉末を用いた等方性ボンド磁石が大半を占めている。このMQP-B粉末に代表される従来の等方性ボンド磁石には、次のような問題点

がある。

#### 【0006】

従来の等方性ボンド磁石では、磁束密度が不十分であった。即ち、用いられる磁石粉末の磁気性能（磁化）が低いため、ボンド磁石中の磁石粉末の含有量（含有率）を高めなければならぬが、磁石粉末の含有量を高くすると、ボンド磁石の成形性が悪くなるため、限界がある。また、成形条件の工夫等により磁石粉末の含有量を多くしたとしても、やはり、得られる磁束密度には限界がある。

#### 【0007】

ナノコンポジット磁石で残留磁束密度の高い磁石も報告されているが、その場合は逆に保磁力が小さすぎて、熱的安定性も劣る。温度特性が低く、特に不可逆減磁率については、磁石の固有保磁力（ $H_{cJ}$ ）が低くなると、極端に低下する問題があった。 $Nd-(Pr)-Fe-B$ 系磁石において、例えば、次の特許文献に開示されているが、実用に供するために必要な保磁力は得られていない。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平08-335506号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-261515号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、希土類元素として、 $Pr$ を用いることにより、磁石の固有保磁力（ $H_{cJ}$ ）が高く、温度特性が良い、信頼性に優れた交換スプリング磁石粉末及びそれを用いたボンド磁石を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記（1）～（8）の本発明により達成される。

#### 【0011】

（1）少なくともハード相の $Pr_2(Fe,Co)_{14}B$ 相とソフト相の $\alpha-(Fe,Co)$ 相と $(Fe,Co)_3B$ 相を含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、一般式が $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$ （式中、 $x=9\sim11$ 、 $y=0.5\sim2.0$ 、 $z=7.5\sim11.5$ 、 $u=0\sim0.2$ 、 $w=0.5\sim1.5$ ）。

#### 【0012】

（2）磁石粉末は、溶融合金を急冷することにより得られたものである上記（1）に記載の磁石粉末。

#### 【0013】

（3）磁石粉末は、冷却ロールを用いて製造された急冷薄帯を粉碎して得られたものである上記（1）または（2）に記載の磁石粉末。

#### 【0014】

（4）前記冷却ロールによる周速度は、5.0～15.0m/sで得られたものである上記（1）ないし（3）に記載の磁石粉末。

#### 【0015】

（5）磁石粉末は、その製造過程で、熱処理が施されたものである上記（1）ないし（4）に記載の磁石粉末。

#### 【0016】

（6）平均粒径が15～20nmで粒径分布は10～30nmである上記（1）ないし（5）に記載の磁石粉末。

#### 【0017】

（7）上記（1）ないし（6）に記載の磁石粉末を結合樹脂で結合してなることを特徴とするボンド磁石。

## 【0018】

(8) 少なくともハード相の $Pr_2(Fe, Co)_{14}B$ 相とソフト相の $\alpha-(Fe, Co)$ 相と $(Fe, Co)_3B$ 相を含んでなる交換スプリング磁石用原料合金であって、一般式が $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$ （式中、 $x=9\sim11$ 、 $y=0.5\sim2.0$ 、 $z=7.5\sim11.5$ 、 $u=0\sim0.2$ 、 $w=0.5\sim1.5$ である）で表されることを特徴とする上記（7）に記載のボンド磁石。

## 【0019】

(9) 磁石粉末を結合樹脂で結合してなるボンド磁石であって、室温での磁気特性を表す固有保磁力（ $H_{cJ}$ ）が $700\sim1600\text{ kA/m}$ であることを特徴とする上記（7）または（8）に記載のボンド磁石。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

## (磁石粉末の合金組成)

本発明の磁石粉末は、 $Pr_x(Fe_{1-u}Co_u)_{100-x-y-z-w}Ti_yB_zSi_w$ （式中、 $x=9\sim11$ 、 $y=0.5\sim2.0$ 、 $z=7.5\sim11.5$ 、 $u=0\sim0.2$ 、 $w=0.5\sim1.5$ である）で表される合金組成からなる。

## 【0021】

ここで、希土類元素Rは不可避不純物として他の希土類元素が含まれても良いが、Prを主とする希土類元素であるのが好ましい。その理由は、ナノコンポジット組織を構成するハード磁性相の飽和磁化を高め、また磁石として良好な保磁力を実現するために有効だからである。

## 【0022】

Coを添加すること（Feの一部を置換すること）により、キュリー温度が高くなり、温度特性が向上するが、Feに対するCoの置換比率が $0.30$ を超えると、保磁力、磁束密度とともに低下する傾向を示す。Feに対するCoの置換比率が $0\sim0.2$ の範囲では、温度特性の向上のみならず、磁束密度も向上するので、好ましい。

## 【0023】

Tiは、組織微細化には有効な元素であり、添加することにより、結晶粒成長が抑制され、微細化の効果が得られる。その含有量は、 $0.5\sim2.0\text{ at\%}$ とされる。Tiが $0.5\text{ at\%}$ 未満であると、組織微細化が図れず、一方、Tiが $2.0\text{ at\%}$ を超えると、磁束密度が低下する。

## 【0024】

Bは、高い磁気特性を得るのに重要な元素であり、その含有量は、 $7.5\sim11.5\text{ at\%}$ とされる。Bが $7.5\text{ at\%}$ 未満であると、J-H減磁曲線における角型性が悪くなる。一方、Bが $11.5\text{ at\%}$ を超えると、非磁性相が多くなり、磁束密度が減少する。

## 【0025】

Siは、急冷薄帯製造の際、湯流れを良くするために有効な元素であるとともに、磁石粉末およびボンド磁石の耐食性の向上にとっても有利な元素であり、 $0.5\sim1.5\text{ at\%}$ の範囲でその効果が顕著に現れる。

## 【0026】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

## 【0027】

## (実施例1)

以下に述べるような方法で合金組成が $Pr_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{87.5-x}Ti_{1.5}B_{10.5}Si_{0.5}$ の磁石粉末（Pr含有量xを種々変化させた複数種の磁石粉末）を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度 $10.0\text{ (m/s)}$ で急冷薄帯を得た。

## 【0028】

その後、アルゴンガス雰囲気中で、 $650^{\circ}\text{C} \times 0\text{ min}$ の熱処理を施した。ここで、 $\times 0\text{ min}$ と表記したのは、前記急冷薄帯を $650^{\circ}\text{C}$ とした後、直ちに加熱を停止し、 $650^{\circ}\text{C}$ で保持した時間を、実質的に0分としたことを意味している。以下の表記も同様である。薄帯試料の磁気測定は、パルス着磁を行った後に、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。

#### 【0029】

表1の磁気特性からわかるように、 $J_r$ 、 $(BH)_{max}$ は $x$ の増加とともに減少する傾向があり、一方 $H_{cJ}$ は増加する傾向にある。 $H_{CB}$ は $x = 10.0$ の時に最大値をとり、Pr量 $x$ は $10.0\text{ at\%}$ が最適であることがわかる。

#### 【0030】

##### 【表1】

Pr の含有量 $x$	$J_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$H_{CB}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
9.0	0.93	700.4	534.6	132.3
10.0	0.85	1004.0	559.3	119.9
11.0	0.83	1572.0	551.8	111.0

#### 【0031】

##### (実施例2)

以下に述べるような方法で合金組成が $\text{Pr}_{1.0}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{88-z}\text{Ti}_{1.1-z}\text{B}_z\text{Si}_{0.5}$ の磁石粉末 (B含有量 $z$ を種々変化させた複数種の磁石粉末) を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度 $10.0\text{ (m/s)}$ で急冷薄帯を得た。その後、アルゴンガス雰囲気中で、 $650^{\circ}\text{C} \times 0\text{ min}$ の熱処理を施した。磁気測定は、実施例1と同様に行った。

#### 【0032】

表2の磁気特性からわかるように、 $J_r$ は $z$ の増加とともに減少する傾向があり、一方、 $H_{cJ}$ は $z = 10.5$ の時に最大値をとり、 $H_{CB}$ は $x$ による変動が小さい。 $(BH)_{max}$ は $z = 8.5$ の時に最大値をとり、その後、減少するという傾向にある。以上の結果より、B量 $x$ は $10.5\text{ at\%}$ が最適であることがわかる。

#### 【0033】

##### 【表2】

B の含有量 z	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>CJ</sub> (kA/m)	H <sub>CB</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
7.5	0.90	700.4	500.0	123.5
8.5	0.90	780.0	565.0	128.0
9.5	0.88	880.0	560.0	125.0
10.5	0.85	1004.0	559.3	119.9
11.5	0.84	640.0	500.0	116.0

## 【0034】

## (実施例3)

以下に述べるような方法で合金組成が $\text{Pr}_{1.0}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{7.9-y}\text{Ti}_y\text{B}_{10.5}\text{Si}_{0.5}$ の磁石粉末 (Ti含有量yを種々変化させた複数種の磁石粉末)を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度10.0 (m/s)で急冷薄帯を得た。その後アルゴンガス雰囲気中で、650°C×0 minの熱処理を施した。磁気測定は、実施例1と同様に行った。

## 【0035】

表3の磁気特性からわかるように、J<sub>r</sub>、H<sub>CJ</sub>、H<sub>CB</sub>、(BH)<sub>max</sub>は、すべてyの増加とともに増加し、y=1.5の時に最大値をとり、その後、減少するという傾向にある。以上の結果より、Ti量yは1.5 at%が最適であることがわかる。

## 【0036】

## 【表3】

Ti の含有量 y	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>CJ</sub> (kA/m)	H <sub>CB</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
0.5	0.84	810.0	510.0	108.0
1.0	0.84	880.0	530.0	115.0
1.5	0.85	1004.0	559.3	119.9
2.0	0.83	900.0	530.0	113.0

## 【0037】

## (実施例4)

以下に述べるような方法で合金組成が $\text{Pr}_{1.0}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{7.8-w}\text{Ti}_1\text{B}_{10.5}\text{Si}_w$ の磁石粉末 (Si含有量wを種々変化させた複数種の磁石粉末)を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金

インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度10.0 (m/s) で急冷薄帯を得た。

【0038】

表4からわかるように、Si無添加の場合は、湯流れが悪く、急冷薄帯を作製する事が不可能である。Si添加により、w=2.0まで、湯流れが良く、特にw=0.5の時、最良の湯流れとなり、良好な急冷薄帯を作製する事ができた。

【0039】

【表4】

Siの含有量 w	溶湯の流れ
0	△
0.5	◎
1.0	○
1.5	○

【0040】

(実施例5)

以下に述べるような方法で合金組成が $Pr_{1.0}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{77.5}Ti_{1.5}B_{10.5}Si_{0.5}$ の磁石粉末を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原枓を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度を7.5から12.5 (m/s) まで変化させて急冷薄帯を得た。その後、アルゴンガス雰囲気中で、650°C×0 minの熱処理を施した。磁気測定は、実施例1と同様に行った。

【0041】

表5の磁気特性からわかるように、 $J_r$  は周速度の増加とともに増加する傾向があり、一方、 $H_{cJ}$  は10.0 m/sの時に最大値をとり、その後、減少するという傾向にある。 $H_{cB}$ 、 $(BH)_{max}$  は周速度の増加とともに減少するという傾向にある。以上の結果より、周速度は10.0 m/sが最適であることがわかり、比較的低い周速度で良い磁気特性が得られたことを特徴としている。

【0042】

【表5】

周速度 (m/s)	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>CJ</sub> (kA/m)	H <sub>CB</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
7.5	0.84	990.0	570.0	120.0
10.0	0.85	1004.0	559.3	119.9
12.5	0.86	850.0	530.0	119.0

## 【0043】

## (実施例6)

以下に述べるような方法で合金組成が  $\text{Pr}_{1.0}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77.5}\text{Ti}_{11.5}\text{B}_{10.5}\text{Si}_{0.5}$  の磁石粉末を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度10.0(m/s)で急冷薄帯を得た。その後、アルゴンガス雰囲気中で、625°Cから700°C×0min(熱処理温度を変化させた複数種の磁石粉末)の熱処理を施した。磁気測定は、実施例1と同様に行った。

## 【0044】

表6の磁気特性からわかるように、J<sub>r</sub>は熱処理温度の増加とともに増加する傾向があり、一方、H<sub>CB</sub>、H<sub>CJ</sub>は650°Cの時に最大値をとり、その後、減少するという傾向にある。(BH)<sub>max</sub>は675°Cの時に最大値をとり、その後、減少するという傾向にある。以上の結果より、熱処理温度は650°Cが最適であることがわかる。

## 【0045】

## 【表6】

熱処理温度 (°C)	J <sub>r</sub> (T)	H <sub>CJ</sub> (kA/m)	H <sub>CB</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
625	0.84	980.0	550.0	117.0
650	0.85	1004.0	559.3	119.9
675	0.87	880.0	540.0	121.0
700	0.87	820.0	530.0	120.0

## 【0046】

得られた各磁石粉末について、その相構成を分析するため、Cu-K $\alpha$ を用い回折角20°～60°にてX線回折を行った。図1の各回折パターンから、急冷薄帯上りでは、ソフト磁性相である $\alpha$ -(Fe, Co)相の回折ピークが確認でき、熱処理を施すことにより、ハード磁性相である $\text{Pr}_2(\text{Fe}\cdot\text{Co})_{14}\text{B}$ 相と、ソフト磁性相である $\alpha$ -(Fe, Co)相の回折ピークが確認できた。Bの含有量が多い割には、(Fe, B)相の析出が見られないのが特徴であり、粒界に存在していると考えられる。

## 【0047】

熱処理温度が最適の650°C×0minのが最適である磁石粉末について、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果から、図2に示すように、平均結晶粒径が15～20nmで結晶粒径分布が10～30nmであるナノコンポジット組織を形成していることが確認された。

## 【0048】

## (実施例7)

以下に述べるような方法で合金組成が  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{69.5}\text{Co}_8\text{Ti}_{1.5}\text{B}_{10.5}\text{Si}_{0.5}$  の磁石粉末を得た。Pr、Fe、Co、Ti、B、Siの各原料を秤量して、真空溶解により、母合金インゴットを得、急冷薄帯製造装置を用い、ロール周速度10.0 (m/s) で急冷薄帯を得た。その後、アルゴンガス雰囲気中で、650°C × 0 min (熱処理温度を変化させた複数種の磁石粉末) の熱処理を施した。

## 【0049】

次に、薄帯試料をアルゴン雰囲気中で 150 μm 以下に粉碎し、エポキシ樹脂 (2.5 wt%) とを混合攪拌し、980 MPa の圧力で圧縮成形 (無磁場中) して、成形体を得た。

## 【0050】

離型後、150°C × 1 hr の加熱によりエポキシ樹脂を硬化させて (キュア処理) 、等方性ボンド磁石を得た。ボンド磁石の密度は、約 6.29/cm<sup>3</sup> であった。ボンド磁石の磁気特性は、パルス着磁後、高感度自記磁束計を用いて測定した。

## 【0051】

図3に、得られた J-H 図の減磁曲線を示す。磁気特性は、残留磁束密度  $J_r$  : 0.69 T、固有保磁力  $H_{cJ}$  : 951.3 kA/m、最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  : 80.2 kJ/m<sup>3</sup> である。

## 【0052】

## 【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、磁石の固有保磁力 ( $H_{cJ}$ ) が高く、温度特性が良い、信頼性に優れた交換スプリング磁石粉末及びそれを用いたボンド磁石の提供が可能である。

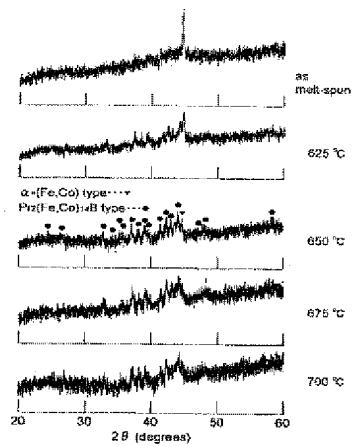
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁石粉末のX線回折パターンを示す図。

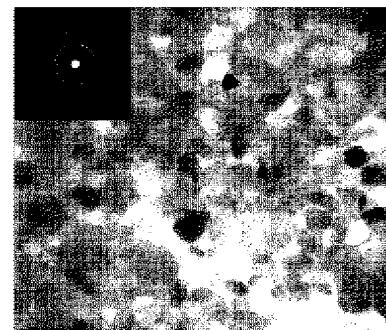
【図2】本発明の磁石粉末の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察像と電子回折パターンを示す図。

【図3】本発明のボンド磁石の磁気特性を示す図。

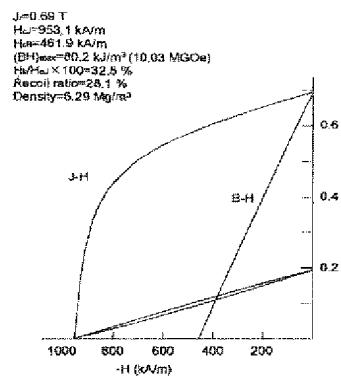
【図1】



【図2】



【図3】



(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B 22 F 9/04  
B 22 F 9/08  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/053  
H 01 F 1/08

F I

B 22 F 3/00  
B 22 F 9/04  
B 22 F 9/08  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/08  
H 01 F 1/04

テーマコード (参考)

C  
E  
M  
303 D  
A  
H